

## ZR02-BASED CATALYST CARRIER AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

Publication number: DE10219879

Publication date: 2003-11-20

Inventor: HOFSTADT OTTO (DE); HESSE MICHAEL (DE); SCHINDLER GOETZ-PETER (DE); HARTH KLAUS (DE); SIMON FALK (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:






- international: *B01J23/62; B01J21/06; B01J23/63; B01J35/10; B01J37/00; C07B61/00; C07C5/333; C07C11/06; B01J35/00; B01J21/00; B01J23/54; B01J35/00; B01J37/00; C07B61/00; C07C5/00; C07C11/00; (IPC1-7): B01J21/06; B01J23/00; C07C5/333; C07C11/06*

- European: *B01J21/06; B01J23/63; B01J35/10; B01J37/00B; B01J37/00B2; C07C5/333B*

Application number: DE20021019879 20020503

Priority number(s): DE20021019879 20020503

Also published as:

 WO03092887 (A1)  
 EP1503855 (A1)  
 US2006046929 (A1)  
 MXPA04010296 (A)  
 EP1503855 (A0)

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE10219879

Abstract of corresponding document: **WO03092887**

The invention relates to a method for the production of a catalyst carrier, wherein Zirconium dioxide powder is mixed with a binding agent, optionally a pore forming agent, optionally an acid, water and optionally other additives to form a kneadable mass, said mass is homogenized in order to form shaped bodies, dried and calcinated. The binding agent is a monomer, oligomer or polymer organosilicon compound. Suitable binding agents are monomer, oligomer or polymer silanes, alkoxysilanes, aryloxysilanes, acryloxysilanes, oximinosilanes, halogensilanes, aminoxysilanes, aminosilanes, amidosilanes, silazanes or silicones. The invention also relates to a catalyst carrier thus produced, a catalyst containing said carrier and the use thereof as a dehydrogenation catalyst.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 19 879 A 1**

⑧ Int. Cl. 7:  
**B 01 J 21/06**  
B 01 J 23/00  
C 07 C 5/333  
C 07 C 11/06

⑦ Aktenzeichen: 102 19 879.9  
② Anmeldetag: 3. 5. 2002  
⑤ Offenlegungstag: 20. 11. 2003

**DE 102 19 879 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE  
  
⑦② Vertreter:  
Patentanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost,  
Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim

⑦③ Erfinder:  
Hofstadt, Otto, 67346 Speyer, DE; Hesse, Michael,  
Dr., 67549 Worms, DE; Schindler, Götz-Peter, Dr.,  
68219 Mannheim, DE; Harth, Klaus, Dr., 67317  
Altleiningen, DE; Simon, Falk, Dr., 68642 Büstadt,  
DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ **Katalysatorträger und Verfahren zu seiner Herstellung**

⑤⑤ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers, bei dem man Zircondioxidpulver mit einem Bindemittel, gegebenenfalls einem Porenbildner, gegebenenfalls einer Säure, Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Zuschlagstoffen zu einer knetbaren Masse vermischt, die Masse homogenisiert, zu Formkörpern formt, trocknet und calciniert, wobei das Bindemittel eine monomere, oligomere oder polymere Organosiliciumverbindung ist.

Geeignete Bindemittel sind monomere, oligomere oder polymere Silane, Alkoxysilane, Aryloxysilane, Acryloxysilane, Oximinsilane, Halogensilane, Aminoxyasilane, Aminosilane, Amidosilane, Silazane oder Silikone.

Gegenstand der Erfindung ist auch der so hergestellte Katalysatorträger selbst, ein Katalysator, der diesen Träger enthält, sowie dessen Verwendung als Dehydrier-Katalysator.

**DE 102 19 879 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft einen Katalysatorträger, ein Verfahren zu seiner Herstellung, einen Dehydrierkatalysator, der diesen Träger umfaßt sowie die Verwendung des Dehydrierkatalysators.

5 [0002] Es ist bekannt, Zirkondioxid als Katalysatorträger für Dehydrierkatalysatoren einzusetzen.

[0003] HP-A 0 716 883 offenbart einen Katalysatorträger, der im wesentlichen aus monoklinem Zirkondioxid besteht. Dieser wird durch Zugabe einer Zirconylnitrat- oder Zirconylechlorid-Lösung zu einer wässrigen Ammoniaklösung, wobei der pH-Wert von 14 auf 6 absinkt, Auswaschen des Fällproduktes, Trocknen, Calcinieren und Tablettieren hergestellt. Der so hergestellte Katalysatorträger besteht zu 85 bis 100 Gew.-% aus monoklinem Zirkondioxid.

10 [0004] DE-A 196 54 391 beschreibt die Herstellung eines Dehydrierkatalysators durch Tränkung von im wesentlichen monoklinem  $ZrO_2$  mit einer Lösung von  $Pi(NO_3)_2$  und  $Sn(OAc)_2$  bzw. durch Tränkung des  $ZrO_2$  mit einer ersten Lösung von  $Cr(NO_3)_3$  und anschließend einer zweiten Lösung von  $La(NO_3)_3$ . Die imprägnierten Träger werden getrocknet und anschließend calciniert. Die so erhaltenen Katalysatoren werden als Dehydrierkatalysatoren für die Dehydrierung von Propan zu Propen eingesetzt.

15 [0005] Die Katalysatoren des Standes der Technik sind hinsichtlich ihrer Aktivität und ihrer Standzeit noch verbesserungsfähig.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Katalysatorträger zur Herstellung von Dehydrierkatalysatoren mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere mit verbesserter Aktivität des Katalysators, sowie die entsprechenden Dehydrierkatalysatoren selbst bereitzustellen.

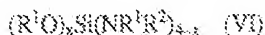
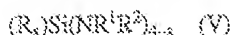
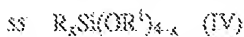
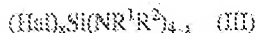
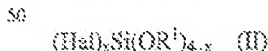
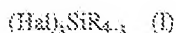
20 [0007] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers, bei dem man Zirkondioxidpulver mit einem Bindemittel, gegebenenfalls einem Porenbildner, gegebenenfalls einer Säure, Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Zuschlagstoffen zu einer knetbaren Masse vermischt, die Masse homogenisiert, zu Formkörpern formt, trocknet und calciniert, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Bindemittel eine monomere, oligomere oder polymere Organosiliciumverbindung ist.

25 [0008] Gelöst wird die Aufgabe insbesondere durch den nach diesem Verfahren erhältlichen Katalysatorträger.

[0009] Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß sich durch Vermischen von im wesentlichen monoklinem Zirkondioxidpulver, welches eine hohe Oberfläche aufweist, mit einer Organosiliciumverbindung als Bindemittel, welche beim Calcinieren  $SiO_2$  bildet, Formung zu Formkörpern wie Tabletten, Strängen und Kugeln und Calcinieren der Formkörper, Katalysatorträger mit hoher mechanischer Stabilität und einer für die Dehydrierung von Alkanen sehr gut geeigneten Porenstruktur herstellen lassen. Die erfindungsgemäßen Katalysatorträger sind ausreichend stabil, um mehrere hundert oxidative Regenerierungszyklen ohne mechanische Schädigung und Aktivitätsverlust zu überstehen.

30 [0010] Die als Bindemittel eingesetzten Organosiliciumverbindungen sind im allgemeinen flüssig. Dadurch wird das hochoberflächige Zirkondioxid beim Vermischen gleichmäßig mit der Organosiliciumverbindung benetzt, wodurch die Zirkondioxidpartikel von der Organosiliciumverbindung umschlossen und teilweise durchdränkt werden. Daraus resultiert eine hohe Bindungsverstärkung zwischen den Zirkondioxidpartikeln und eine sehr gute mechanische Stabilität der erhaltenen Katalysatorträger-Formkörper. Beim Calcinieren der Katalysatorträger-Formkörper verbrennen die organischen Reste des siliciumorganischen Bindemittels. Dabei wird  $SiO_2$  gebildet, welches in der Zirkondioxidmatrix sehr fein verteilt vorliegt. Durch die Verbrennung der organischen Reste des siliciumorganischen Bindemittels entstehen zusätzliche Poren. Diese Poren sind aufgrund der gleichmäßigen Verteilung des siliciumorganischen Bindemittels in der Zirkondioxidmatrix ebenfalls sehr gleichmäßig verteilt. Dadurch wird die Gesamtporosität des Katalysatorträgers erhöht. Durch die Gegenwart von  $SiO_2$  wird zudem eine Stabilisierung des Zirkondioxids gegen thermische Sinterung bewirkt. Diese ist um so ausgeprägter, je gleichmäßiger das Siliciumdioxid verteilt ist.

35 [0011] Als siliciumorganisches Bindemittel geeignet sind monomere, oligomere oder polymere Silane, Alkoxysilane, Aryloxysilane, Acyloxysilane, Oximinosilane, Halogensilane, Aminosilane, Aminosilane, Amidosilane, Silazane oder Silikone, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A24, auf den Seiten 21 bis 56 beschrieben sind. Insbesondere gehören dazu die monomeren Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formeln (I) bis (VI):



60 worin

Hal unabhängig voneinander Halogen (F, Cl, Br oder I),

R unabhängig voneinander H oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Arylalkyl- oder Arylrest,

65  $R^1$ ,  $R^2$  unabhängig voneinander H oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Acyl-, Arylalkyl- oder Arylrest, und x 0 bis 4 bedeuten.

[0012]  $R$ ,  $R^1$  und  $R^2$  können H, einen Alkylrest, vorzugsweise einen  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylrest, der linear oder verzweigt

sein kann, bedeuten. Falls R ein Alkylrest ist, ist R insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, speziell Methyl oder Ethyl. R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können weiterhin einen Arylrest, vorzugsweise Phenyl oder einen Arylalkylrest, vorzugsweise Benzyl, bedeuten.

[0013] R kann darüber hinaus einen Alkenylrest, vorzugsweise einen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylrest, insbesondere Vinyl oder Allyl, oder einen Alkinyrest, vorzugsweise Ethinyl, bedeuten.

[0014] R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können darüber hinaus einen Acylrest, vorzugsweise einen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Acylrest, insbesondere einen Acetylrest, bedeuten.

[0015] Beispiele für geeignete Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I) sind beispielsweise SiCl<sub>4</sub>, Me-SiCl<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>SiCl.

[0016] Geeignete Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formel (IV) sind beispielsweise Si(OEt)<sub>4</sub>, Me-Si(OEt)<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>SiOEt.

[0017] Geeignete Verbindungen der allgemeinen Formel (V) sind beispielsweise Me<sub>3</sub>Si(NMeCOMe) und MeSi(NMeCOCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

[0018] Eine geeignete Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) ist beispielsweise (MeO)<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub>.

[0019] Beispiele für geeignete oligomere und polymere Organosiliciumverbindungen sind Methylsilikone und Ethylsilikone.

[0020] Ganz besonders bevorzugte siliciumorganische Bindemittel sind Methylsilikone, beispielsweise die Silres<sup>®</sup>-Marken der Fa. Wacker.

[0021] In einem ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens vermischt man Zircondioxidpulver mit dem siliciumorganischen Bindemittel, gegebenenfalls einem Porenbildner, gegebenenfalls einer Säure, Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Zuschlagstoffen zu einer kneitbaren Masse. Vorzugsweise werden

- a) 50 bis 98 Gew.-% Zircondioxidpulver,
- b) 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% der Organosiliciumverbindung,
- c) 0 bis 48 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% Porenbildner, und
- d) 0 bis 48 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% weitere Zuschlagstoffe,

wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergibt,

unter Zusatz von Wasser und einer Säure zu einer kneitbaren Masse vermischt.

[0022] Das Zircondioxidpulver ist Zircondioxidpulver mit einer hohen Oberfläche, üblicherweise im wesentlichen monoklines Zircondioxidpulver. Im wesentlichen monoklines Zircondioxidpulver, das zu 85 bis 100 Gew.-%, bevorzugt zu 90 bis 100 Gew.-% aus monoklinem Zircondioxid besteht, kann wie in EP-A 0 716 883 beschrieben, durch Fällung von Zirconiumsalzen mit Ammoniak hergestellt werden, indem man eine Zirconylnitrat- oder Zirconylchlorid-Lösung zu einer wässrigen Ammoniaklösung zugebt, wobei der pH-Wert von 14 auf 6 absinkt, das Fällungsprodukt auswäscht, trocknet und calciniert. Dazu stellt man zunächst aus Zirconcarbonat und Salzsäure eine möglichst konzentrierte, in der Regel 2 bis 5 mol-%ige Zirconchlorid-Lösung oder bevorzugt aus Zirconcarbonat und Salpetersäure eine möglichst konzentrierte, in der Regel 2 bis 5 mol-%ige Zirconnitrat-Lösung her. Diese Lösung wird in der Regel bei Temperaturen von 20 bis 60°C unter Kontrolle des pH-Wertes zu einer vorgelegten wässrigen Ammoniak-Lösung (ca. 15 mol-% NH<sub>3</sub>) zugegeben, wobei die Zugabe bei einem pH-Wert von 6 bis 8 beendet wird und der pH-Wert nicht unter 6 fallen darf. Daran schließt sich eine Nachrührzeit von im allgemeinen 30 bis 600 min an.

[0023] Das Fällungsprodukt wird beispielsweise auf einer Filterpresse ausgewaschen und von Ammoniumsalzen im wesentlichen befreit, getrocknet und bei einer Temperatur von 300 bis 600°C, bevorzugt von 400 bis 500°C und einem Druck von 0,05 bis 1 bar an Luft calciniert. Gelegentlich enthält das so hergestellte, im wesentlichen monokline Zircondioxid noch geringe Mengen der tetragonalen oder kubischen Modifikation. Den Anteil an der tetragonalen bzw. kubischen Modifikation kann man bis zur röntgenographischen Nachweisgrenze reduzieren, wenn vor der Calcinierung eine Trocknung unter einem Wasserdampfpartialdruck von 0,2 bis 0,9 bar durchgeführt wird. Die Trocknung erfordert beispielsweise bei 120°C ca. 16 Stunden.

[0024] Üblicherweise wird dem Zircondioxidpulver und der Organosiliciumverbindung Wasser zugesetzt, um eine kneitbare Masse zu erhalten.

[0025] Ferner kann der Katalysatorträgermasse eine Säure zugesetzt werden. Diese bewirkt eine Peptisierung der Knetmasse. Geeignete Säuren sind beispielsweise Salpetersäure und Essigsäure, bevorzugt ist Salpetersäure.

[0026] Die Katalysatorträgermasse enthält üblicherweise einen Porenbildner. Geeignete Porenbildner sind beispielsweise Polyalkylenoxide wie Polyethylenoxid, Kohlenhydrate wie Cellulose und Zucker, Naturfasern, Pulp oder synthetische Polymere wie Polyvinylalkohol.

[0027] Die Katalysatorträger-Formmasse kann ferner weitere Zuschlagstoffe enthalten. Weitere Zuschlagstoffe sind beispielsweise bekannte, die Rheologie beeinflussende Verbindungen.

[0028] Die Komponenten a) bis f) werden in üblichen Mischapparaturen vermischt und homogenisiert. Geeignete Mischapparaturen sind beispielsweise Knetter, Kollergänge, Mix-Müller, die eine gute Durchmischung und Homogenisierung der anfangs inhomogenen kneitbaren Masse gewährleisten. Anschließend wird die Katalysatorträger-Formmasse zu Formkörpern geformt, beispielsweise durch Extrudieren zu Strängen oder Hohlträgern.

[0029] Die Katalysatorträger-Formkörper werden üblicherweise anschließend getrocknet. Die Trocknung wird beispielsweise bei einer Temperatur von 90 bis 120°C über einen Zeitraum von 10 bis 100 Stunden durchgeführt.

[0030] Anschließend wird der getrocknete Katalysatorträger-Formkörper calciniert. Die Calcinierung wird üblicherweise bei einer Temperatur von 300 bis 800°C, bevorzugt von 400 bis 600°C über einen Zeitraum von 0,5 bis 6 Stunden. Die Calcinierung wird vorzugsweise an Luft und bei Atmosphärendruck durchgeführt.

[0031] Die erfindungsgemäßen Katalysatorträger eignen sich für die Herstellung von Hydrier- und Dehydrierkatalysatoren, wie sie beispielsweise in DE-A 196 34 391 beschrieben sind. Diese enthalten auf dem Katalysatorträger ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen der VIII. und/oder VI. Nebengruppe, und

gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Elemente, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen der I. und II. Hauptgruppe, der III. Nebengruppe einschließlich der Lanthaniden, der III. Hauptgruppe, Rhenium, Zink und Zinn. [0032] Als dehydrieraktive Elemente sind insbesondere Metalle der VIII. Nebengruppe geeignet, vorzugsweise die Edelmetalle Platin und Palladium, besonders bevorzugt Platin.

- 5 [0033] Wenn ein Edelmetall als dehydrieraktives Element eingesetzt wird, können zusätzliche Metalle, die das Sintern des Edelmetalls verlangsamen, wie Re und/oder Sn vorhanden sein.

[0034] Als weitere Elemente kommen solche in Frage, von denen bekannt ist, daß sie die Acidität der Katalysatoroberfläche beeinflussen oder Edelmetalle gegen Sintern stabilisieren können. Solche weiteren Elemente sind Elemente der I. und II. Hauptgruppe, nämlich Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr und Ba sowie Elemente der III. Nebengruppe wie insbesondere Y und La, einschließlich der Lanthaniden. Als wirksam hat sich auch Zn erwiesen.

10 [0035] Anstelle eines Edelmetalls können auch dehydrieraktive Metalle der VI. Nebengruppe, insbesondere Chrom oder Molybdän, auf dem Katalysatorträger vorliegen.

[0036] Das oder die dehydrieraktive(n) Metalle werden in der Regel durch Tränkung mit geeigneten Verbindungen der betreffenden Metalle aufgebracht. Geeignete Verbindungen sind solche, die sich durch Calcinieren in das entsprechende Metalloxid umwandeln lassen. Das oder die Metallverbindung(en) können auch aufgesprüht werden. Geeignete Metallsalze sind beispielsweise die Nitrate, Acetate und Chloride der Metalle, möglich sind auch komplexe Anionen der Metalle. Vorzugsweise werden  $H_2PtCl_6$  oder  $Pt(NO_3)_2$  zum Aufbringen von Platin und  $Cr(NO_3)_3$  oder  $(NH_4)_2CrO_4$  zum Aufbringen von Chrom eingesetzt. Zum Aufbringen von Alkali- und Erdalkalimetallen setzt man zweckmäßigerweise wässrige Lösungen von Verbindungen ein, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen. Geeignet sind zum Beispiel Hydroxide, Carbonate, Oxalate, Acetate oder basische Carbonate der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle. Wird der Katalysatorträger mit Metallen der III. Haupt- oder Nebengruppe dotiert, so werden häufig die Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Acetate, Formiate oder Oxalate eingesetzt, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen, beispielsweise  $La(OH)_3$ ,  $La_2(CO_3)_3$ ,  $La(NO_3)_3$ , Lanthanacetat, Lanthanformiat oder Lanthanoxalat.

25 [0037] Die Calcinierung der mit dem betreffenden Metallsalzlösungen imprägnierten erfindungsgemäßen Katalysatorträger erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 350 bis 650°C über einen Zeitraum von 0,5 bis 6 Stunden.

[0038] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die unter Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatorträger erhältlichen Katalysatoren. Diese werden vorzugsweise als Hydrierkatalysatoren oder Dehydrierkatalysatoren verwendet.

30 [0039] Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Dehydrierung von Propan zu Propen.

[0040] Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele

35

#### Herstellung der Katalysatorträger

##### Beispiel 1

40 [0041] 200 g  $ZrO_2$ -Pulver, das zuvor 3 Stunden lang bei 450°C getempert wurde, werden mit 41,7 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Silan M180 der Fa. Sivant), 6 g Zusoplast PS1 (Fa. Zschimmer & Schwarz), 6 ml 65 gew.-%iger  $HNO_3$  und 92 ml Wasser 30 Minuten lang geknetet. Die erhaltene teigige Masse wird in einem Kolbenextruder zu Strängen mit 3 mm Außendurchmesser geformt. Die Stränge werden bei 120°C getrocknet und anschließend 4 Stunden lang bei 560°C calciniert. Der erhaltene Träger weist eine BET-Oberfläche von 109 m<sup>2</sup>/g und eine Porosität von

45

0,48 ml/g (gemessen mit Quecksilber-Porsimetrie) auf und besitzt eine bimodale Porendurchmesser-Verteilung mit Maxima bei 20 und 1100 nm. Die Schneidhärte des Trägers beträgt 25 N.

##### Beispiel 2

50 [0042] 3680 g  $ZrO_2$ -Pulver, das zuvor 3 Stunden lang bei 450°C getempert wurde, werden mit 262,6 g Methoxysilan (Silres MSE 100 der Fa. Wacker), 110,4 g Polyethylenoxid (Alkox E100), 110,4 g 65 gew.-%iger  $HNO_3$  und 1270 g Wasser 20 Minuten lang in einem Kollergang vermischt. Die resultierende teigige Masse wird in einem Schneckenextruder zu Strängen mit 3 mm Außendurchmesser geformt. Die Stränge werden bei 120°C getrocknet und anschließend 4 Stunden lang bei 560°C getempert. Der erhaltene Träger weist eine BET-Oberfläche von 95 m<sup>2</sup>/g und eine Porosität von

55

0,36 ml/g (gemessen mit Quecksilber-Porsimetrie) auf und besitzt eine bimodale Porendurchmesser-Verteilung mit Maxima bei 20 und 450 nm. Die Schneidhärte des Trägers beträgt 35 N.

##### Beispiel 3

60 [0043] 200 g  $ZrO_2$ -Pulver, das zuvor 3 Stunden bei 450°C getempert wurde, werden mit 6 g Polyethylenoxid (Alkox E 100), 10,1 g Aerosil 200 (Firma Degussa), 6 ml 65 gew.-%iger  $HNO_3$  und 100 ml Wasser 30 Minuten lang geknetet. Die erhaltene teigige Masse wird in einem Kolbenextruder zu Strängen mit 3 mm Außendurchmesser geformt. Die Stränge werden bei 120°C getrocknet und anschließend 4 Stunden lang bei 560°C calciniert. Der erhaltene Träger weist eine BET-Oberfläche von 75 m<sup>2</sup>/g, eine Porosität, gemessen mittels Hg-Porsimetrie, von 0,49 ml/g und eine Schneidhärte

65

von 22 N auf.



## Beispiel 4

[0044] Das gemäß Beispiel 3 hergestellte Trägermaterial wird gesplittet und es wird eine Siebfraction von 1,6 bis 2 mm erhalten. Der Trägersplitt wird mit den Aktivkomponenten Pt/Sn/K/Cs und La nach der im folgenden beschriebenen Methode beschichtet.

[0045] 0,1814 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0,2758 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden in 138 ml Ethanol gelöst und in einem Rotationsverdampfer zu 23 g des  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -Trägermaterials aus Beispiel 3 gegeben. Das überstehende Ethanol wird am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum (20 mbar) bei einer Wasserbadtemperatur von 40°C abgezogen. Anschließend wird jeweils unter stehender Luft zunächst 15 Stunden lang bei 100°C getrocknet und anschließend bei 560°C 3 Stunden lang calciniert. Danach wird der getrocknete Feststoff mit einer Lösung von 0,1773 g  $\text{CsNO}_3$ , 0,3127 g  $\text{KNO}_3$  und 2,2626 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 55 ml  $\text{H}_2\text{O}$  übergossen. Das überstehende Wasser wird am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum (20 mbar) bei einer Wasserbad-Temperatur von 85°C abgezogen. Anschließend wird jeweils unter stehender Luft zunächst 15 Stunden lang bei 100°C getrocknet und anschließend bei 560°C 3 Stunden lang calciniert. Der so erhaltene Katalysatorvorläufer wird im folgenden als Katalysatorvorläufer 1 bezeichnet.

## Beispiel 5

[0046] Das gemäß Beispiel 2 hergestellte Trägermaterial wird gesplittet und es wird eine Siebfraction von 1,6 bis 2 mm erhalten. Der Trägersplitt wird mit den Aktivkomponenten Pt/Sn/K/Cs und La nach der im folgenden beschriebenen Methode beschichtet:

0,2839 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0,4317 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden in 216 ml Ethanol gelöst und in einem Rotationsverdampfer zu 36 g des  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -Trägermaterials aus Beispiel 2 gegeben. Das überstehende Ethanol wird am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum (20 mbar) bei einer Wasserbadtemperatur von 40°C abgezogen. Anschließend wird jeweils unter stehender Luft zunächst 15 Stunden lang bei 100°C getrocknet und anschließend bei 560°C 3 Stunden lang calciniert. Danach wird der getrocknete Feststoff mit einer Lösung von 0,2784 g  $\text{CsNO}_3$ , 0,4894 g  $\text{KNO}_3$  und 3,5399 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 86 ml  $\text{H}_2\text{O}$  übergossen. Das überstehende Wasser wird am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum (20 mbar) bei einer Wasserbad-Temperatur von 85°C abgezogen. Anschließend wird jeweils unter stehender Luft zunächst 15 Stunden lang bei 100°C getrocknet und anschließend bei 560°C 3 Stunden lang calciniert. Der so erhaltene Katalysatorvorläufer wird im folgenden als Katalysatorvorläufer 2 bezeichnet.

## Katalysatoraktivierung

[0047] Die Aktivierung der in den Beispielen 4 und 5 hergestellten Katalysatoren zur Dehydrierung von Propan wird in einem Laborreaktor unter den folgenden Bedingungen vorgenommen:

Ein vertikal stehender Rohrreaktor wurde mit jeweils 20 ml der Katalysatorvorläufer 1 und 2 beschickt (Reaktorlänge: 520 mm; Wanddicker: 2 mm; Innendurchmesser: 20 mm; Reaktormaterial: innen-alonisiertes, d. h. mit Aluminiumoxid beschichtetes Stahlrohr; Beheizung: elektrisch (Ofen BASF Eigenbau) auf einer längsmittigen Länge von 450 mm; Länge der Katalysatorschüttung: 60 mm; Position der Katalysatorschüttung: auf der Längsmitte des Rohrreaktors; Befüllung des Reaktorrestvolumens nach oben und unten mit Steatitkugeln (Inertmaterial) eines Durchmessers von 4 bis 5 mm, nach unten auf einem Kontaktstuhl aufsetzend).

[0048] Anschließend wird das Reaktionsrohr bei einer Außenwandtemperaturreglung längs der Heizzone von 500°C (bezogen auf ein mit einem identischen Inertgasstrom durchströmtes Rohr) mit 9,3 NI/h Wasserstoff während 30 Minuten beschickt. Anschließend wird der Wasserstoffstrom bei gleichbleibender Wandtemperatur zunächst während 30 Minuten durch einen 23,6 NI/h betragenden Strom aus 80 Vol.-% Stickstoff und 20 Vol.-% Luft und danach während 30 Minuten durch einen identischen Strom aus reiner Luft ersetzt. Unter Beibehaltung der Wandtemperatur wird dann mit einem identischen Strom von  $\text{N}_2$  während 15 Minuten gespült und abschließend nochmals während 30 Minuten mit 9,3 NI/h Wasserstoff reduziert. Damit ist die Aktivierung des Katalysatorvorläufers abgeschlossen.

## Dehydrierung von Roh-Propan

[0049] Die katalytische Testung der aktivierten, in den Beispielen 4 und 5 hergestellten Katalysatorvorläufer 1 und 2 erfolgte jeweils im Anschluß an die Aktivierung des Kontaktes in dem gleichen Reaktor mit einem Gemisch aus 20 NI/h Roh-Propan, 18 g/h Wasserdampf und 1 NI/h Stickstoff. Dabei wurde Roh-Propan mittels eines Massendurchflußreglers der Fa. Brooks dosiert, während das Wasser mittels einer HPLC-Pumpe (Fa. Biscoff) zunächst flüssig in den Verdampfer dosiert, in selbigem verdampft und dann mit dem Roh-Propan und Stickstoff vermischt wurde. Die Gasmischung wurde anschließend über den Kontakt geleitet. Die Wandtemperatur betrug 622°C.

[0050] Mittels einer sich am Reaktorausgang befindlichen Druckregelung (Fa. REKO) wurde der Ausgangsdruck des Reaktors auf 1,5 bar absolut eingestellt.

[0051] Das hinter der Druckregelung auf Normaldruck entspannte Produktgas wurde abgekühlt, wobei der enthaltene Wasserdampf auskondensierte. Das nicht kondensierte Restgas wurde mittels GC (HP 6890 mit Chem-Station, Detektoren: PID, WLD, Trennsäulen:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$  (Chrompack), Carboxen 1010 (Supelco)) analysiert. In entsprechender Weise war auch das Reaktionsgas analysiert worden.

[0052] Die nachfolgenden Tabellen weisen die erzielten Ergebnisse in Abhängigkeit von der Betriebsdauer aus. Dabei beziehen sich die Angaben in Vol.-% auf "trocken" gerechnetes Gas, d. h. die enthaltene Menge an Wasserdampf blieb in allen Fällen unberücksichtigt.

Tabelle 1

Aktivierter Katalysatorvorläufer 1 aus Beispiel 4 (Vergleich)

	Reaktionsgas Vol.-%	Produktgas (nach 1 h) Vol.-%	Produktgas (nach 9 h) Vol.-%
Propan	96,408	39,198	42,764
Propen	0,014	24,598	23,741
H <sub>2</sub>	0	30,942	29,281
N <sub>2</sub>	3,5	2,648	2,875
Ethan	0,078	0,544	0,450
Ethen	0	0,234	0,258
CH <sub>4</sub>	0	0,836	0,631

Tabelle 2

Aktivierter Katalysatorvorläufer 2 aus Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

	Reaktionsgas Vol.-%	Produktgas (nach 1 h) Vol.-%	Produktgas (nach 9 h) Vol.-%
Propan	96,408	28,924	31,934
Propen	0,014	26,574	27,953
H <sub>2</sub>	0	38,530	36,011
N <sub>2</sub>	3,5	2,386	2,490
Ethan	0,078	1,159	0,734
Ethen	0	1,166	0,677
CH <sub>4</sub>	0	0,261	0,201

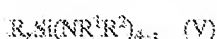
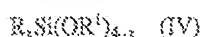
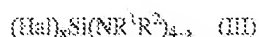
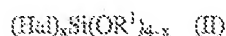
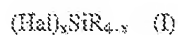
[0053] Wie den Tabellen entnommen werden kann, weist der erfindungsgemäße Katalysator eine deutlich höhere Aktivität als der Vergleichskatalysator auf.

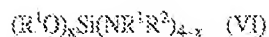
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers, bei dem man Zirkondioxidpulver mit einem Bindemittel, gegebenenfalls einem Porenbildner, gegebenenfalls einer Säure, Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Zuschlagstoffen zu einer knetbaren Masse vermischt, die Masse homogenisiert, zu Formkörpern formt, trocknet und calciniert, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bindemittel eine monomere, oligomere oder polymere Organosiliciumverbindung ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein monomeres, oligomeres oder polymeres Silan, Alkoxysilan, Aryloxysilan, Acryloxysilan, Oximinosislan, Halogensilan, Aminoxyasilan, Aminosilan, Amidosislan, Silazan oder Silikon ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ausgewählt ist aus den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (VII)





worin

Hal unabhängig voneinander Halogen (F, Cl, Br oder I),

R unabhängig voneinander H oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cy- 5  
cloalkenyl-, Arylalkyl- oder Arylrest,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander H oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Acyl-, Arylalkyl- oder Arylrest, und

x 0 bis 4

bedeuten.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

a) 50 bis 98 Gew.-% Zirconoxidpulver,

b) 2 bis 50 Gew.-% der Organosiliciumverbindung als Bindemittel,

c) 0 bis 48 Gew.-% Porenbildner, und

d) 0 bis 48 Gew.-% weitere Zuschlagstoffe, 15

wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergibt,

unter Zusatz von Wasser und einer Säure zu einer knetharen Masse vermischt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Zirconoxidpulver im wesent-  
lichen aus monoklinem Zirconoxidpulver besteht.

6. Katalysatorträger, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5. 20

7. Katalysator, enthaltend auf dem Katalysatorträger nach Anspruch 6 ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus  
der Gruppe bestehend aus den Elementen der VIII. und/oder VI. Nebengruppe und gegebenenfalls ein oder mehrere  
weitere Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen der I. und II. Hauptgruppe, der III. Ne-  
bengruppe einschließlich der Lanthaniden, der III. Hauptgruppe, Rhenium, Zink und Zinn.

8. Verwendung des Katalysators nach Anspruch 7 als Dehydrierkatalysator. 25

9. Verwendung nach Anspruch 8 zur Dehydrierung von Propan zu Propen.

30

35

40

45

50

55

60

65



- Leerseite -